

13 DEC 2004

PCT/JP03/11533

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月11日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-266087
[ST. 10/C]: [JP2002-266087]

REC'D 30 OCT 2003	
WIPO	PCT

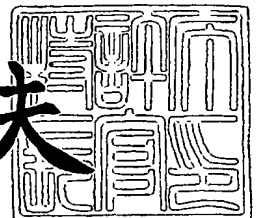
出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 R6905

【提出日】 平成14年 9月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/203
H01L 21/363
H01L 31/04
H01L 31/0264

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 根上 卓之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 島川 伸一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 佐藤 ▲琢▼也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 林 茂生

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040
【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
【代表者】 池内 寛幸
【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757
【納付金額】 21,000円

【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 3 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発（先進太陽電池技術研究開発）」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 太陽電池およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性の基板と、前記基板上に順に配置された絶縁層、導電層および半導体層とを含む太陽電池であって、

前記絶縁層と前記導電層とを貫通する貫通孔が形成されており、

前記貫通孔には前記半導体層を構成する半導体が埋め込まれていることを特徴とする太陽電池。

【請求項 2】 導電性の基板と、前記基板上に形成された絶縁層と、前記絶縁層上に形成され直列接続された複数のユニットセルとを含む太陽電池であって、

前記ユニットセルは、前記絶縁層上に順に配置された導電層と半導体層とを含み、

前記絶縁層と前記導電層とを貫通する貫通孔が形成されており、

前記貫通孔には前記半導体層を構成する半導体が埋め込まれていることを特徴とする太陽電池。

【請求項 3】 前記基板を構成する元素から選ばれる少なくとも 1 つの元素が、前記貫通孔に埋め込まれた前記半導体に拡散している請求項 1 または 2 に記載の太陽電池。

【請求項 4】 前記基板が、Ti、Cr、Fe および Ni から選ばれる少なくとも 2 つ以上の元素を含む合金またはステンレススチールからなる請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 5】 前記絶縁層が、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Si₃N₄、TiN およびガラスからなる群より選ばれる少なくとも 1 つ以上からなる請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 6】 前記導電層が Mo を含む請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 7】 前記半導体層が、I b 族元素と III b 族元素と VI b 族元素とを含む化合物半導体からなる請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 8】 前記 I b 族元素が Cu であり、前記 III b 族元素が In および

Gaから選ばれる少なくとも1つの元素であり、前記VIb族元素がSeおよびSから選ばれる少なくとも1つの元素である請求項7に記載の太陽電池。

【請求項9】 前記化合物半導体がp形半導体であり、前記貫通孔に埋め込まれた前記半導体が前記p形半導体よりも高抵抗のp形半導体またはn形半導体である請求項8に記載の太陽電池。

【請求項10】 導電性の基板と、前記基板上に順に配置された絶縁層、導電層および半導体層とを含む太陽電池の製造方法であって、

- (i) 前記基板上に、前記絶縁層と前記導電層とを順に積層する工程と、
- (ii) 前記絶縁層および前記導電層を貫通する貫通孔を形成する工程と、
- (iii) 前記貫通孔内および前記導電層上に前記半導体層を形成する工程とを含むことを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項11】 前記(ii)の工程において、前記導電層と前記基板との間に電流を流すことによって前記貫通孔を形成する請求項10に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項12】 前記(i)の工程ののちであって前記(ii)の工程の前に、前記導電層の一部をストライプ状に除去して前記導電層を複数の短冊状の導電層に分割する工程をさらに含み、

前記(ii)の工程において、前記複数の短冊状の導電層から選ばれる2つの導電層間に電流を流すことによって前記貫通孔を形成する請求項10に記載の太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、太陽電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とからなる化合物半導体層（カルコパイライト構造半導体層）であるCuInSe₂（CIS）、あるいはこれにGaを固溶したCu(In, Ga)Se₂（CIGS）を光吸収層に用いた薄膜太陽電

池（以下、C I S太陽電池またはC I G S太陽電池という場合がある）が知られている。このC I S・C I G S太陽電池は、高いエネルギー変換効率を示し、光照射による効率の劣化がないという利点を有していることが報告されている。

【0003】

C I S・C I G S太陽電池は薄膜を積層することによって形成できるため、フレキシブル基板上に形成することが可能であり、また、直列接続された複数のユニットセルを基板上に形成して集積形太陽電池を形成することが可能である。高品質のC I S・C I G S膜を形成するには、現在、500℃以上の形成温度が必要とされる。このため、高効率のフレキシブルC I S・C I G S太陽電池を製造するためには、耐熱性の高い金属箔を基板として用いることが有利である。しかし、金属箔のみを基板に用いると、金属箔は導電性を有するため、集積形の太陽電池を製造することができない。このため、表面に絶縁層が形成された金属箔を基板として用いた太陽電池が提案されている。

【0004】

たとえば、佐藤らは、2001年に開催された第12回太陽光発電国際会議（12th International Photovoltaic Science and Engineering Conference）にて、“C I G S ソーラ セルズ オン ス테인レス スチール サブストレイツ カバード ウィズ インシュレーティング レイヤーズ（CIGS Solar Cells on Stainless Steel Substrates Covered with Insulating Layers）”という題で、C I G S太陽電池について報告している（非特許文献1参照）。佐藤らは、ステンレス箔の上に、絶縁層としてS i O₂層を形成し、それを基板として用いることによって変換効率12.2%のC I G S太陽電池を得たことを報告した。また、ポワラ（M. Powalla）らは、2001年に開催された第17回ヨーロッパ光起電力太陽エネルギー会議（17th European Photovoltaic Solar Energy Conference）において、“ファースト リザルツ オブ ザ C I G S ソーラ モジュール パイロット プロダクション（FIRST RESULTS OF THE CIGS SOLAR MODULE PILOT PRODUCTION）”という題でC I G S太陽電池について報告している（非特許文献2参照）。ポワラらは、A l₂O₃層とS i O₂層とからなる2層構造の絶縁層が形成されたC r箔を基板として用いて、集積形のC I G S太陽電

池を作製したことを報告した。しかしながら、絶縁層の絶縁性が不十分であるため、変換効率は6.0%と低い値であった。この結果からわかるように、可撓性の金属基板を用いた集積形の太陽電池において高い変換効率を得るには、絶縁層の十分な絶縁性が必要である。

【0005】

一方、大電力を得るために太陽電池モジュールを直列接続した太陽電池アレイでは、太陽電池のpn接合とは逆方向の整流性を示すバイパスダイオードを、太陽電池モジュールと並列に接続する必要がある。これは、あるモジュールが故障したり、日影になったりして発電しなくなったときに、正常に動作している他のモジュールの電力が故障モジュールをバイパスするようにするためである。このようなバイパスダイオードを設置することによって、正常に動作しないモジュールがあっても電力供給が正常に行われる。一般的に、モジュールの中の個々の太陽電池（セル）にバイパスダイオードを設けることはないが、Si太陽電池では、セルの中にバイパスダイオードを形成する構成が報告されている。薄膜太陽電池においては、報告例はない。

【0006】

【非特許文献1】

Technical digest of 12th International Photovoltaic Science and Engineering Conference、韓国、2001年、p.93

【0007】

【非特許文献2】

Proceeding of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference、ドイツ、2001年、p.983

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

太陽電池モジュールの中でも、1つのユニットセルが故障したり、一部の表面が汚れたり、一部が日影になったりすると、発電しないユニットセルが生じ、効率は低下する。また、その状態で長時間太陽光に暴露すると正常なセルが破壊される場合もある。そのため、太陽電池モジュールの内部にバイパスダイオードを

形成することが好ましい。しかしながら、従来の一般的な方法によって薄膜太陽電池の内部にバイパスダイオードを形成する場合、製造工程が増加し複雑となる、バイパスダイオードを形成する際に太陽電池の p n 接合ダイオード特性が劣化するという問題がある。

【0009】

一方、薄膜太陽電池は大面積化が可能であり、太陽電池の低コスト化を図ることができる。しかしながら、金属基板は、ガラスや有機フィルム等に比べ表面の凹凸が大きく、広い面積に厚い絶縁層を形成しても部分的に被覆できない箇所が生じる可能性が大きい。絶縁層が被覆されていない箇所に直接太陽電池の裏面電極となる導電性膜（主に金属膜）が接触するため短絡が生じる。従って、金属基板を用いて高い変換効率を有する薄膜太陽電池を形成するには、絶縁層形成後に金属基板と裏面電極（導電性膜）との短絡部分を除去することが必要である。

【0010】

このような状況に鑑み、本発明は、特性および信頼性が高い新規な構造の太陽電池、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の第1の太陽電池は、導電性の基板と、前記基板上に順に配置された絶縁層、導電層および半導体層とを含む太陽電池であって、前記絶縁層と前記導電層とを貫通する貫通孔が形成されており、前記貫通孔には前記半導体層を構成する半導体が埋め込まれていることを特徴とする。

【0012】

また、本発明の第2の太陽電池は、導電性の基板と、前記基板上に形成された絶縁層と、前記絶縁層上に形成され直列接続された複数のユニットセルとを含む太陽電池であって、前記ユニットセルは、前記絶縁層上に順に配置された導電層と半導体層とを含み、前記絶縁層と前記導電層とを貫通する貫通孔が形成されており、前記貫通孔には前記半導体層を構成する半導体が埋め込まれていることを特徴とする。

【0013】

上記本発明の太陽電池では、前記基板を構成する元素から選ばれる少なくとも 1 つの元素が、前記貫通孔に埋め込まれた前記半導体に拡散していてもよい。

【0014】

上記本発明の太陽電池では、前記基板が、Ti、Cr、Fe および Ni から選ばれる少なくとも 2 つ以上の元素を含む合金またはステンレススチールからなるものでもよい。

【0015】

上記本発明の太陽電池では、前記絶縁層が、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Si₃N₄、TiN およびガラスからなる群より選ばれる少なくとも 1 つ以上からなるものでもよい。

【0016】

上記本発明の太陽電池では、前記導電層が Mo を含んでもよい。

【0017】

上記本発明の太陽電池では、前記半導体層が、I b 族元素と III b 族元素と VI b 族元素とを含む化合物半導体からなるものでもよい。

【0018】

上記本発明の太陽電池では、前記 I b 族元素が Cu であり、前記 III b 族元素が In および Ga から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、前記 VI b 族元素が Se および S から選ばれる少なくとも 1 つの元素であってもよい。

【0019】

上記本発明の太陽電池では、前記化合物半導体が p 形半導体であり、前記貫通孔に埋め込まれた前記半導体が前記 p 形半導体よりも高抵抗の p 形半導体または n 形半導体であってもよい。

【0020】

また、本発明の製造方法は、導電性の基板と、前記基板上に順に配置された絶縁層、導電層および半導体層とを含む太陽電池の製造方法であって、

- (i) 前記基板上に、前記絶縁層と前記導電層とを順に積層する工程と、
- (ii) 前記絶縁層および前記導電層を貫通する貫通孔を形成する工程と、
- (iii) 前記貫通孔内および前記導電層上に前記半導体層を形成する工程とを

含むことを特徴とする。

【0021】

上記本発明の製造方法では、前記 (ii) の工程において、前記導電層と前記基板との間に電流を流すことによって前記貫通孔を形成してもよい。

【0022】

上記本発明の製造方法では、前記 (i) の工程ののちであって前記 (ii) の工程の前に、前記導電層の一部をストライプ状に除去して前記導電層を複数の短冊状の導電層に分割する工程をさらに含み、前記 (ii) の工程において、前記複数の短冊状の導電層から選ばれる 2 つの導電層間に電流を流すことによって前記貫通孔を形成してもよい。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明するが、本発明はここで記述する実施の形態のみに限定されるものではない。

【0024】

(実施形態 1)

実施形態 1 では、本発明の薄膜太陽電池の構成の一例について説明する。

【0025】

実施形態 1 の太陽電池について、図 1 に断面図を示す。図 1 を参照して、実施形態 1 の太陽電池 10 は、導電性基板 11 と、導電性基板 11 の上に形成された絶縁層 12 と、絶縁層 12 の上に形成された導電層 13 と、導電層 13 の上に形成された半導体層 14 と、半導体層 14 の上に形成された窓層 15 と、窓層 15 の上に形成された透明導電膜 16 と、透明導電膜 16 上に形成された取り出し電極 17 とを含む。なお、窓層 15 と透明導電膜 16 との間に半導体あるいは絶縁体からなる第 2 の窓層を設けてもよい。

【0026】

絶縁層 12 と導電層 13 には、両者を貫通する貫通孔 18 が形成されている。貫通孔 18 は半導体層 14 を構成する半導体が埋め込まれている。ただし、貫通孔 18 に形成された半導体層 14 および貫通孔 18 の上部に位置する半導体層 1

4には、導電性基板11を構成する元素から選ばれる少なくとも1つの元素が拡散し、他の部分とは特性が異なる半導体層14aとなっている(図3(a)の拡大図参照)。たとえば、半導体層14がp形半導体である場合、半導体層14aは、半導体層14よりも高抵抗のp形半導体、または高抵抗のn形半導体である。半導体層14aのキャリア密度は、たとえば 10^{15}cm^{-3} 以下である。導電性基板11を構成する元素が拡散している半導体層14aは、窓層15にまで到達している。

【0027】

導電性基板11は、金属で形成でき、たとえばTi、Cr、FeおよびNiから選ばれる少なくとも2つ以上の元素を含む合金またはステンレススチールで形成できる。合金としては、たとえばFe-Ni合金を用いることができる。なかでも、ステンレススチールは、基板を薄くしても強度が保てるため好ましい。

【0028】

絶縁層12には、絶縁性の材料からなり、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、TiNおよびガラスからなる群より選ばれる少なくとも1つ以上の材料で形成できる。また、これらの材料からなる層を複数積層した多層膜を用いることもできる。

【0029】

導電層13は、導電性の材料(たとえば金属)で形成できる。導電層13はモリブデン(Mo)を含んでもよい。たとえば、導電層13には、Moからなる層、またはMo化合物(たとえば MoSe_2)からなる層、あるいはこれら2つの層を積層した多層膜を用いることができる。

【0030】

光吸収層として機能する半導体層14には、たとえば、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とを含むカルコパイライト構造半導体を用いることができる。Ib族元素としてはCuを用いることができる。IIIb族元素としては、InおよびGaから選ばれる少なくとも1つの元素を用いることができる。VIb族元素としては、SeおよびSから選ばれる少なくとも1つの元素を用いることができる。具体的には、 CuInSe_2 、 Cu(In, Ga)Se_2 またはこれらのSe

の一部を硫黄（S）で置換した半導体を用いることができる。これらは、通常p形の半導体である。中でも、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ （CIGS）は、InとGaの固溶比によってバンドギャップを1.0 eV～1.6 eVの範囲で制御できる。そのため、CIGSを用いることによって、高い変換効率を得るために好ましいバンドギャップの半導体層が容易に得られる。これらのカルコパイライト構造半導体は、光吸収係数が大きく、薄くても太陽光を十分に吸収できる。このため、可撓性を有する基板とカルコパイライト構造半導体を用いることによって、フレキシブルな太陽電池が得られる。本発明の太陽電池において、光吸収層として機能する半導体層は、通常3 μm 以下の薄膜である。

【0031】

窓層15は、半導体または絶縁体からなる。たとえば、窓層15の材料として、CdS、ZnO、ZnMgO、Zn(O, S)、 ZnIn_xSe_y 、 In_xSe_y 、または In_2O_3 を用いることができる。ここで、ZnO、ZnMgO、 ZnIn_xSe_y 、 In_xSe_y 、および In_2O_3 といった材料は、半導体ではあるが高い電気絶縁性を示し、半導体および絶縁体の両方として取り扱うことができる。

【0032】

なお、窓層15と透明導電膜16との間に第2の窓層を形成してもよい。その場合、第2の窓層も半導体または絶縁体で形成できる。第1の窓層15としてZn(O, S)層を用いた場合、第2の窓層はZnOやZnMgOといった材料で形成することが好ましい。第2の窓層は、第1の窓層が薄いために半導体層14を十分に被覆できなかった場合に、半導体層14と透明導電膜16との短絡を防止する効果がある。

【0033】

透明導電膜16には、たとえば、ITO（ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ）や、ボロン（B）がドーピングされたZnO（ZnO:B）、アルミニウム（Al）がドーピングされたZnO（ZnO:Al）、ガリウム（Ga）がドーピングされたZnO（ZnO:Ga）で形成できる。なお、透明導電膜16として、上述の材料からなる層を2つ以上積層した積層膜を用いてもよい。

【0034】

取り出し電極 17 には、たとえば、NiCr 膜（または Cr 膜）と、Al 膜（または Ag 膜）とを積層した積層膜を用いることができる。

【0035】

次に、太陽電池 10 の製造方法の一例について説明する。まず、導電性基板 11 の上に、絶縁層 12 と導電層 13 とを順に積層する（工程 (i)）。絶縁層 12 は、たとえば、スパッタ法や蒸着法や気相化学堆積法（Chemical Vapor Deposition: CVD）によって形成できる。導電層 13 は、たとえば蒸着法やスパッタ法によって形成できる。

【0036】

次に、絶縁層 12 と導電層 13 とを貫通する貫通孔 18 を形成する（工程 (ii)）。図 2 (a) を参照して、貫通孔 18 の形成方法の一例について説明する。図 2 (a) に示すように、たとえば、導電性基板 11 と導電層 13 との間に電圧を印加し、導電性基板 11 と導電層 13 との間に電流を流す。このとき、導電性基板 11 と導電層 13 との間の抵抗値が低い部分、すなわち絶縁層 12 の被覆が不十分な低抵抗部 12a に電流が集中し、その部分が高温となる。その結果、低抵抗部 12a の絶縁層 12 および導電層 13 が焼き切れて除去され、図 2 (b) に示すように、絶縁層 12 および導電層 13 の一部に両者を貫通する貫通孔 18 が形成される。導電性基板 11 と導電層 13 とに印加する電圧は、特に限定がなく、絶縁層 12 の被覆が不十分な部分を除去して貫通孔 18 を形成できる電圧であればよい。

【0037】

その後、導電層 13 上に、光吸収層として機能する半導体層 14 を形成する（工程 (iii)）。半導体層 14 は、たとえば、蒸着法やセレン化法によって形成できる。セレン化法を用いる場合、たとえば、Ib 族元素と IIIb 族元素とからなる金属膜をスパッタ法によって形成した後、VIb 族元素を含むガス（H₂Se）などの雰囲気中でその金属膜を熱処理する。工程 (iii) において、半導体層 14 は、貫通孔 18 中にも形成される。

【0038】

その後、たとえば、化学析出法（Chemical Bath Deposi

tion: CBD) あるいは蒸着法あるいはスパッタ法によって窓層 15 を形成する。その後、たとえばスパッタ法によって、窓層 15 の上に透明導電膜 16 を形成する。その後、たとえば、蒸着法や印刷法によって、取り出し電極 17 を形成する。なお、窓層 15 と透明導電膜 16 との間に上述した第 2 の窓層を形成する場合には、たとえばスパッタ法によって形成できる。このようにして、太陽電池 10 を形成できる。

【0039】

本発明によれば、半導体層 14 を形成する過程において、貫通孔 18 内に形成された半導体層 14 には、導電性基板 11 を構成する少なくとも 1 つの元素が拡散する。導電性基板 11 の構成元素は、半導体層 14 において不純物準位を形成し、半導体層 14 のキャリア密度または導電形を変化させる。たとえば、半導体層 14 の材料である上述した CIS および CIGS は太陽電池に好適なキャリア濃度を有する p 形半導体であるが、これに導電性基板 11 を構成する元素（たとえば Fe や Cr や Ni）が拡散すると、高抵抗の p 形半導体または高抵抗の n 形半導体に変化する。その結果、図 3 (a) に示すように、貫通孔 18 の内部に形成された半導体層 14 および貫通孔 18 の上部に位置する半導体層 14 は、高抵抗の p 形または n 形である半導体層 14 a となっている。このような半導体層 14 a は、n 形の窓層 15（あるいは高抵抗 n 形窓層と低抵抗 n 形の透明導電膜との組み合わせからなる n 形層）と pn 接合を形成しないため、半導体層 14 a と窓層 15 と透明導電膜 16 との接合は、ほぼ整流特性となる。

【0040】

一方、導電層 13 と通常の半導体層 14 とは整流接触であるのに対し、半導体層 14 a と導電層 13 とはショットキー接合を形成する。その結果、図 3 (b) に示すように、半導体層 14 a 以外の部分の pn 接合ダイオード 19 a とは逆方向の整流性を示すバイパスダイオード 19 b が、半導体層 14 a の部分に形成される。なお、太陽電池の動作点においてはバイパスダイオード 19 b には逆方向電圧が印加され、その場合の逆方向電流は小さいため、バイパスダイオード 19 b は、通常時の太陽電池の特性には大きな影響を与えない。

【0041】

このように本発明の太陽電池はバイパスダイオードを備える。この本発明の太陽電池を複数個直列接続した太陽電池アレイにおいて、一部の太陽電池のみが発電しなくなった場合、その他の太陽電池で発生した光電流はこのバイパスダイオードを通して次のセルに流れるため、変換効率の低下を抑制することができる。従って、本発明によれば、変換効率が高く安定性に優れた太陽電池を提供できる。

【0042】

(実施形態2)

実施形態2では、本発明の薄膜太陽電池の一例について説明する。実施形態2では、基板上で複数の太陽電池（ユニットセル）を直列接続した集積形の太陽電池モジュールについて、一例を説明する。

【0043】

実施形態2の太陽電池モジュールについて、図4に断面図を示す。図4を参照して、実施形態2の太陽電池モジュール20は、導電性基板21と、導電性基板21の上に形成された絶縁層22と、絶縁層22の上に形成された裏面電極となる導電層23と、導電層23の上に形成された光吸収層となる半導体層24と、半導体層24の上に形成された半導体あるいは絶縁体からなる窓層25と、窓層25の上に形成された透明導電膜26とを備える。また、窓層25と透明導電膜26との間に、半導体または絶縁体からなる第2の窓層を設けてもよい。

【0044】

ここで、絶縁層22および導電層23の一部には、両者を貫通する貫通孔27が形成されている。この貫通孔27は、半導体層24を構成する半導体で埋められている。ただし、貫通孔27の内部の半導体および貫通孔27の上方の半導体は、図3(a)の半導体層14aと同様に、導電性基板21を構成する元素から選ばれる少なくとも1つの元素が拡散しており、他の半導体層24とは特性が異なっている。

【0045】

導電層23と、半導体層24および窓層25（窓層25と透明導電膜26との間に第2の窓層を備える場合は第2の窓層を含む）と、透明導電膜26とは、そ

れぞれ、ストライプ状の溝 23 a と 24 a と 26 a とによって短冊状に分割されている。短冊状に分割された各層は、複数のユニットセル 28 を形成しているすなわち、各ユニットセル 28 は、それぞれ短冊状に形成された導電層 23、半導体層 24、窓層 25 および透明導電膜 26 を備える。各ユニットセル 28 の透明導電膜 26 は、隣接するユニットセル 28 の導電層 23 と、溝 24 a を通じて接続されている。このようにして、各ユニットセル 28 が直列接続されている。

【0046】

導電性基板 21 には、たとえば、実施形態 1 の導電性基板 11 について説明した材料を用いることができる。同様に、絶縁層 22、導電層 23、半導体層 24、窓層 25 および透明導電膜 26 についても、それぞれ、実施形態 1 で絶縁層 12、導電層 13、半導体層 14、窓層 15 および透明導電膜 16 について説明した材料および構成を適用することができる。

【0047】

以下、太陽電池 20 の製造方法の一例について説明するが、実施形態 1 と重複する絶縁層 22、導電層 23、半導体層 24、窓層 25 および第 2 の窓層、透明導電膜 26 の製造方法については省略する。

【0048】

まず、導電性基板 11 上に、絶縁層 22 と導電層 23 とを順に積層する（工程（i））。次に、導電層 23 の一部をストライプ状に除去して、導電層 23 を複数の短冊状の導電層に分割する。導電層を分割する方法の 1 つの例では、まず、導電性基板 21 の上に絶縁層 22 を形成する。その後、絶縁層 22 の一部の上に、ストライプ状のレジストパターンを形成する。そして、レジストパターンを覆うように導電層 23 を形成した後、溶剤でレジストパターンを剥離してストライプ状の溝 23 a を形成する。導電層を分割する方法の他の例では、絶縁層 22 と導電層 23 とを順に形成し、その後、レーザ光や線状のプラズマを照射することによって、導電層 23 の一部をストライプ状に除去して溝 23 a を形成する。導電層 23 は、ストライプ状の溝 23 a によって短冊状に分割される。

【0049】

次に、絶縁層 22 と導電層 23 とを貫通する貫通孔を形成する（工程（ii））。

。図5（a）を参照して、貫通孔27の形成方法の一例について説明する。貫通孔は、複数の短冊状の導電層23から選ばれる少なくとも2つの導電層間に電流を流すことによって形成できる。たとえば、図5（a）に示すように、溝23aを挟んで隣接する導電層23に電圧を印加する。このとき、絶縁層22の被覆が不十分で抵抗が小さい低抵抗部22aに集中的に電流が流れ、その部分が発熱する。この発熱によって絶縁層22と導電層23導電性基板21の一部が焼き切れ、図5（b）に示すように、絶縁層22と導電層23の一部に貫通孔27が形成される。なお、実施形態1と同様に、導電性基板21と導電層23との間に電圧を印加して電流を流し、貫通孔27を形成することも可能である。

【0050】

その後、貫通孔27内および導電層23上に半導体層24を形成する（工程（iii））。その後、半導体層24の上に窓層25を形成する。また、窓層25の上に上述した第2の窓層を形成してもよい。

【0051】

その後、たとえば、金属またはダイヤモンド針を用いて機械的に薄膜を剥離するメカニカルスクライブ法を用いて、半導体層24の一部をストライプ状に除去して溝24aを形成する。半導体層24と窓層25（第2の窓層も含む）は、溝24aによって短冊状に分割される。

【0052】

その後、窓層25および半導体層24が除去されて露出した導電層23の上に透明導電膜26を形成する。

【0053】

その後、たとえば、メカニカルスクライブ法によって、半導体層24の一部をストライプ状に除去して溝26aを形成する。半導体層24と窓層25（第2の窓層も含む）と透明導電膜26は、溝26aによって短冊状に分割される。このようにして、複数のユニットセルが直列接続された集積形太陽電池モジュールを製造できる。

【0054】

本発明によれば、実施形態1と同様に、半導体層24を形成する過程において

、導電性基板 21 を構成する元素が、貫通孔 27 内に形成された半導体層およびその上部の半導体層に拡散する。その結果、貫通孔 27 の中およびその近傍の半導体層 24 が、太陽電池に好適なキャリア濃度を有する p 形半導体から、高抵抗の p 形または n 形の半導体へと変化する。従って、実施形態 1 と同様に貫通孔 27 の近傍にショットキー接合によるバイパスダイオードが形成される。

【0055】

また、本実施形態では、貫通孔 27 を形成することによって、絶縁層 22 の形成が不十分なことによって生じる導電性基板 21 と導電層 23 との短絡が解消される。そして、短絡によって導通状態であった隣接する導電層 23 間の抵抗値が増加する。その結果、特性が高い太陽電池が得られる。

【0056】

実施形態 1 で説明したように、貫通孔 27 の中およびその上方の半導体層 24 は、導電性基板 21 からの不純物拡散によって高抵抗となる。さらに、その部分の半導体層 24 と導電性基板 21 とは、貫通孔 27 近傍の半導体層 24 と導電層 23 との界面と同様にショットキー接触となる。この 2 つの効果から、半導体層 24 から導電性基板 21 に流れる電流とそれによる電圧降下は微小であり、通常時の太陽電池の特性にほとんど影響を及ぼさない。従って、高い変換効率を示す直列接続構成の太陽電池モジュールを製造できる。

【0057】

本実施形態によれば、バイパスダイオードの形成によって太陽電池の変換効率の低下を抑制できるとともに、ユニットセル間の短絡の除去によって変換効率の改善を図ることができる。従って、本発明によれば変換効率が高く安定性に優れた太陽電池モジュールを提供できる。

【0058】

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。

【0059】

(実施例 1)

実施例 1 では、実施形態 1 の太陽電池およびその製造方法の一例について説明

する。

【0060】

図6を参照しながら太陽電池30の構成を説明する。実施例1では、導電性基板11としてステンレス基板31（厚さ： $50\mu\text{m}$ ）、絶縁層12として SiO_2 層32（厚さ： $0.5\mu\text{m}$ ）、導電層13として Mo 層33（厚さ： $0.8\mu\text{m}$ ）、光吸収層となる半導体層14として CIGS 層34（厚さ： $2\mu\text{m}$ ）、窓層15の第1の窓層として CdS 層35a（厚さ： $0.1\mu\text{m}$ ）、窓層15の第2の窓層として ZnO 層35b（厚さ： $0.1\mu\text{m}$ ）、透明導電膜16として ITO 膜36（厚さ： $0.1\mu\text{m}$ ）、および取り出し電極17として NiCr/Al の積層膜37（全膜厚： $1.5\mu\text{m}$ ）をそれぞれ用いた。

【0061】

次に、太陽電池の製造方法を説明する。まず、ステンレス基板31の上にスパッタ法で SiO_2 層32を形成した。次に、 SiO_2 層32の上にスパッタ法によって Mo 層33を形成した。

【0062】

次に、図2（a）で説明した方法によって貫通孔38を形成した。まず、ステンレス基板31と Mo 層33との間に電圧を印加した。この時、パルス的に電圧を印加し、印加する電圧を5V、10V、15V、20Vと増加させた。1パルスの印加時間は5秒以下であり、各電圧で1～5パルスの範囲のパルス電圧を印加した。

【0063】

その後、 Mo 層33の上と、貫通孔38によって露出したステンレス基板31の上とに、 CIGS 層34を蒸着法によって形成した。次に、基板をCdとS（硫黄）とを含む溶液中に浸し、化学析出法によって CIGS 層34上に CdS 層35a（第1の窓層）を形成した。その後、スパッタ法によって ZnO 層35b（第2の窓層）を形成し、その上に、スパッタ法によって ITO 膜36を形成した。その後、 NiCr と Al とを積層した積層膜37をシャドウマスクを用いた電子ビーム蒸着法によって形成した。このようにして、太陽電池を作製した。

【0064】

図7に、パルス電圧の印加による、ステンレス基板31とMo層33との間の抵抗の変化を示す。Mo層の形成直後の抵抗値は $12\ \Omega$ と低い値であり、多数の箇所ではステンレス基板とMo層とが接触していることが確認できる。この抵抗値は、パルス電圧が大きくなるにつれて増加した。これは、ステンレス基板とMo層とが接触している複数の箇所は面積が異なり、その部分の抵抗値が異なるためである。低電圧を印加する段階では、抵抗値の低い接触箇所に集中的に電流が流れて接触部のMoが昇華し、接触面積の大きい箇所が絶縁状態となる。続いて、印加電圧を高くすると、接触面積の小さい箇所に電流が集中し、その部分のMoが昇華することになる。つまり、電圧の増加に伴い、接触面積の大きい箇所から小さい箇所へと順に接触部のMo層が昇華し、ステンレス基板とMo層との間の抵抗が増大する。Mo層が昇華した部分で貫通孔38が生じる。

【0065】

作製したCIGS太陽電池の暗状態での電流－電圧特性を測定した結果、太陽電池のpn接合ダイオードに対して逆バイアスを印加した時に電流の増加が観測された。これは、貫通孔38部分でバイパスダイオードが形成されているためである。この結果から、本発明の太陽電池およびその製造方法によって、太陽電池の中にバイパスダイオードが形成されることが確認された。また、エアマス1.5で $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の光強度の疑似太陽光を照射してCIGS太陽電池の特性を測定した。変換効率として12.3%（開放電圧 $V_{oc}=0.544\text{ V}$ 、短絡電流密度 $J_{sc}=31.7\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子 $FF=0.712$ ）が得られた。SiO₂層がない、つまりバイパスダイオードがない構成の太陽電池の効率は12.4%であったことから、バイパスダイオードが存在しても効率は低下しないことが確認できた。

【0066】

なお、実施例1、導電性基板11として、ステンレススチールを用いたが、Ti、Cr、Fe、Ni、またはこれらの元素のいずれか2つ以上を含む合金を用いても同様の結果が得られる。また、実施例1では、絶縁層12としてSiO₂層32を用いたが、TiO₂、Al₂O₃、Si₃N₄、TiN、ガラス膜、またはそれらの積層膜を用いても同様の結果が得られる。さらに、導電層13としてM

o層33を用いたが、CIGS層形成時にMo層の表面にMoSe₂層が形成される場合もあり、Mo/MoSe₂の2層構造からなる導電層を用いても同様の結果が得られることは明らかである。

【0067】

(実施例2)

実施例2では、実施形態2の太陽電池モジュールおよびその製造方法の別の一例について説明する。

【0068】

図4を参照しながら、実施例2の太陽電池モジュールの具体的な構成を説明する。導電性基板21、絶縁層22、導電層23、光吸収層となる半導体層24、窓層25および透明導電膜26として、それぞれ、ステンレススチール（厚さ：70μm）、Al₂O₃層（厚さ：1μm）、Mo層（厚さ：0.4μm）、CIGS層（厚さ：1.5μm）、Zn_{0.9}Mg_{0.1}O層（厚さ：0.1μm）およびITO膜（厚さ：0.6μm）を用いた。

【0069】

次に、太陽電池モジュールの製造方法を説明する。まず、ステンレス基板（導電性基板21）の上に、スパッタ法でAl₂O₃層（絶縁層22）を形成した。その後、レジスト液をストライプ状に配置したのち乾燥して、ストライプ状のレジストパターンを形成した。次に、Al₂O₃層およびレジストパターンを覆うように、スパッタ法によってMo層23を形成した。その後、純水洗浄によってレジストパターンをAl₂O₃層の上から剥離し、同時にレジストパターンの上に堆積したMo層を剥離した。このようにして、Mo層にストライプ状の溝23aを形成した。

【0070】

次に、図5（a）に示した方法によって、貫通孔を形成した。具体的には、ストライプ状の溝23aの両側の2つのMo層に電圧を印加した。この時、ある電圧まで一定の速度で昇圧し、一定の時間だけ電圧を保持した後、一定の速度で降圧するパターンで電圧を印加した。本実施例では、昇圧および降圧速度は、10V/秒～20V/秒の範囲内とし、電圧を一定に保持する時間は0.1秒～5秒

の範囲内とした。そして、一定に保持する電圧を 5 V、10 V、15 V、20 V と段階的に増加させて貫通孔 27 を形成した。

【0071】

その後、Mo 層、および Mo 層がストライプ状に除去されて露出した Al_2O_3 層、および貫通孔 27 で露出したステンレス基板の上に、CIGS 層（半導体層 24）を蒸着法で形成した。次に、 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 層（窓層 25）をスパッタ法で形成した。その後、メカニカルスクライブ法により金属の針を用いて CIGS 層および $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 層を剥離してストライプ状の溝 24a を形成した。次に、 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 層、および溝 24a によって露出した Mo 層の上に ITO 膜（透明導電膜 26）を形成した。その後、上記メカニカルスクライブ法と同様の方法によって、ITO 膜、 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 層および CIGS 層の一部を除去してストライプ状の溝 26a を形成した。このようにして、短冊状に分割され直列接続された複数のユニットセル 28 を備える集積形太陽電池モジュールを製作した。

【0072】

実施例 2 では、8 本のストライプ状の溝 23a によって Mo 層を分割したのち、それぞれの溝の両側の 2 つの Mo 層間の抵抗を測定した。また、その 2 つの Mo 層に上述した方法で 20 V まで電圧を印加したのち、再び抵抗を測定した。測定結果を図 8 に示す。ストライプ状の溝を形成した直後の 2 つの Mo 層の間の抵抗は、 $10\Omega \sim 200k\Omega$ の間で分布していた。一方、上述したパターンで 20 V まで電圧を印加することによって、全ての溝の両側の Mo 層において抵抗値が増大し、 $1M\Omega$ 以上となった。これは、電圧を印加することによって、金属であるステンレス基板を通して溝の両側の Mo 層とステンレス基板との接触箇所に通電が流れ、その部分が発熱することによって接触箇所の Mo 層が昇華したことによる。Mo 層が昇華した部分には貫通孔 27 が形成される。

【0073】

絶縁層である Al_2O_3 の被覆が広い面積において不十分である場合には、Mo 層とステンレス基板とが短絡する箇所の面積は不均一となり且つ接触箇所の密度分布が生じる。しかし、そのような場合であっても、電圧を印加して電流を流す

ことによって短絡部分を処理できるため、本発明によれば、歩留まりおよび再現性の飛躍的向上を図ることができる。

【0074】

作製したCIGS太陽電池の1つのユニットセルの特性を測定するために、分割されたMo層間で暗状態での電流－電圧特性を測定した。太陽電池のpn接合ダイオードに対して逆バイアスを印加した時に電流の増加が観測され、貫通孔27の部分でバイパスダイオードが形成されていることが確認できた。また、エアマス1.5で100mW/cm²の光強度の疑似太陽光を照射してCIGS太陽電池の特性を測定した結果、変換効率として10.6%が得られた。この値は、バイパスダイオードが形成されていないガラス基板を用いて同様なプロセスで作製したCIGS太陽電池の変換効率11.0%とほぼ同じであり、バイパスダイオードが存在しても効率は低下しないことが確認できた。

【0075】

以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0076】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の太陽電池は、内部にバイパスダイオードを備える。一般の太陽電池モジュールでは、一部の太陽電池が、何らかの原因（故障、表面の汚れ、日影など）によって発電しなくなると、モジュール全体の動作を阻害し効率は低下する。しかし、本発明の太陽電池はバイパスダイオードを備えるため、一部の太陽電池が発電しなくなっても他の太陽電池で発生した電流がバイパスダイオードを流れる。そのため、効率の低下を抑制できるとともに、発電している太陽電池の破損を防止することができる。従って、本発明によれば、高い変換効率と優れた安定性を有する薄膜太陽電池を提供できる。

【0077】

さらに、本発明の製造方法によれば、空孔を形成する際に、導電性基板と絶縁層上の導電層との短絡が除去されるため、集積形太陽電池モジュールにおけるユ

ニットセル間の並列抵抗成分（シャント抵抗）が増大し、太陽電池モジュールの効率を向上させることが可能となる。従って、本発明の製造方法によれば、導電性基板を用いて高い変換効率を有する集積形太陽電池モジュールを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の太陽電池の一例を示す断面図である。

【図 2】 (a) は本発明の製造方法の一例の一工程を示す断面図であり、(b) は (a) の工程で形成された貫通孔を示す断面図である。

【図 3】 (a) は本発明の太陽電池の一部の断面図であり、(b) はその部分の機能を模式的に示す図である。

【図 4】 本発明の太陽電池の他の一例を示す断面図である。

【図 5】 (a) は本発明の製造方法の他の一例の一工程を示す断面図であり、(b) は (a) の工程で形成された貫通孔を示す断面図である。

【図 6】 本発明の太陽電池のその他の一例を示す断面図である。

【図 7】 本発明の製造方法において、導電性基板と導電層との間の抵抗値と印加する電圧との関係を示す図である。

【図 8】 本発明の製造方法において、溝の両側の 2 つの導電層間に電圧を印加する前後における 2 つの導電層間の抵抗の変化を示す図である。

【符号の説明】

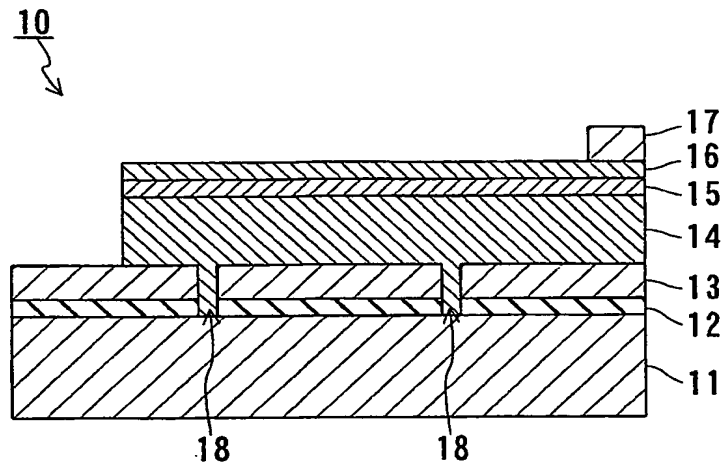
- 10、30 太陽電池
- 11、21 導電性基板
- 12、22 絶縁層
- 12a、22a 低抵抗部
- 13、23 導電層
- 14、14a、24 半導体層
- 15、25 窓層
- 16、26 透明導電膜
- 17 取り出し電極
- 18、27、38 貫通孔
- 19a ダイオード

- 19b バイパスダイオード
- 20 太陽電池モジュール
- 23a、24a、26a 溝
- 28 ユニットセル
- 31 ステンレス基板
- 32 SiO₂層
- 33 Mo層
- 34 CIGS層
- 35a CdS層
- 35b ZnO層
- 36 ITO膜
- 37 積層膜

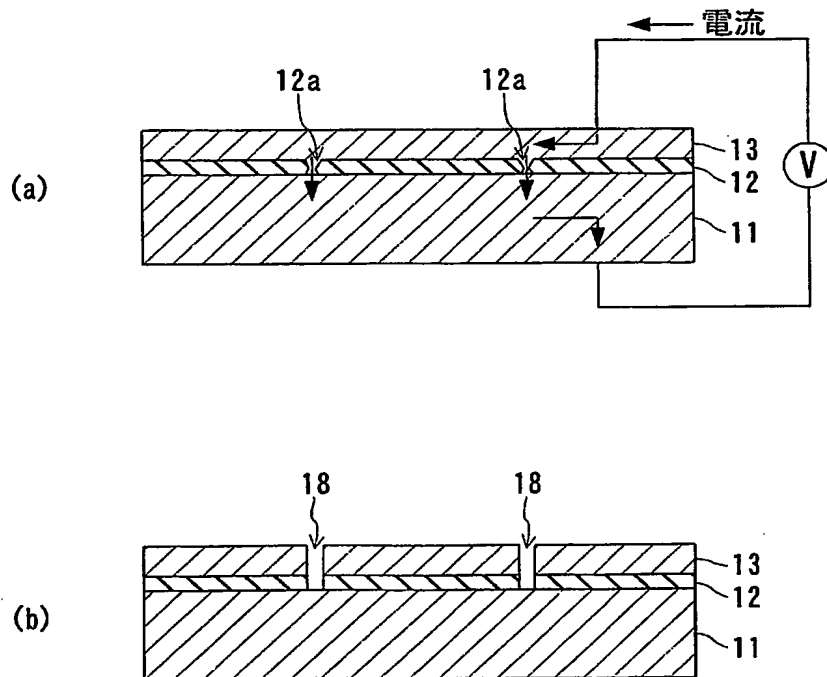
【書類名】

図面

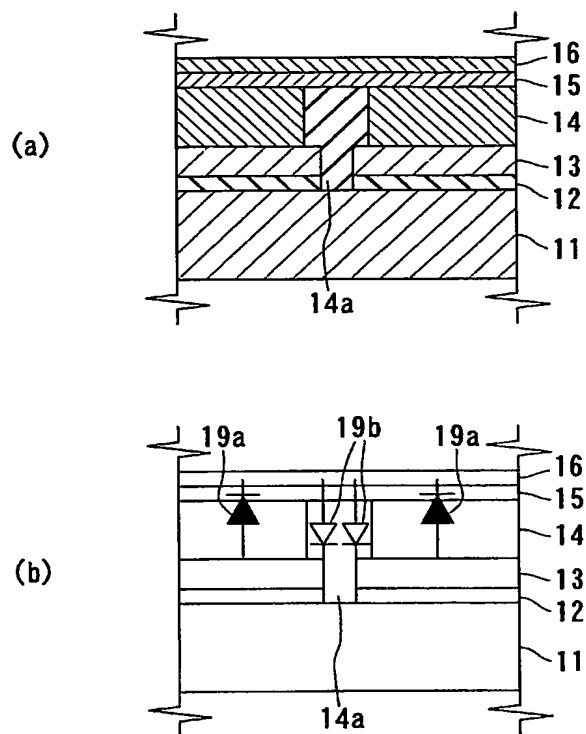
【図 1】



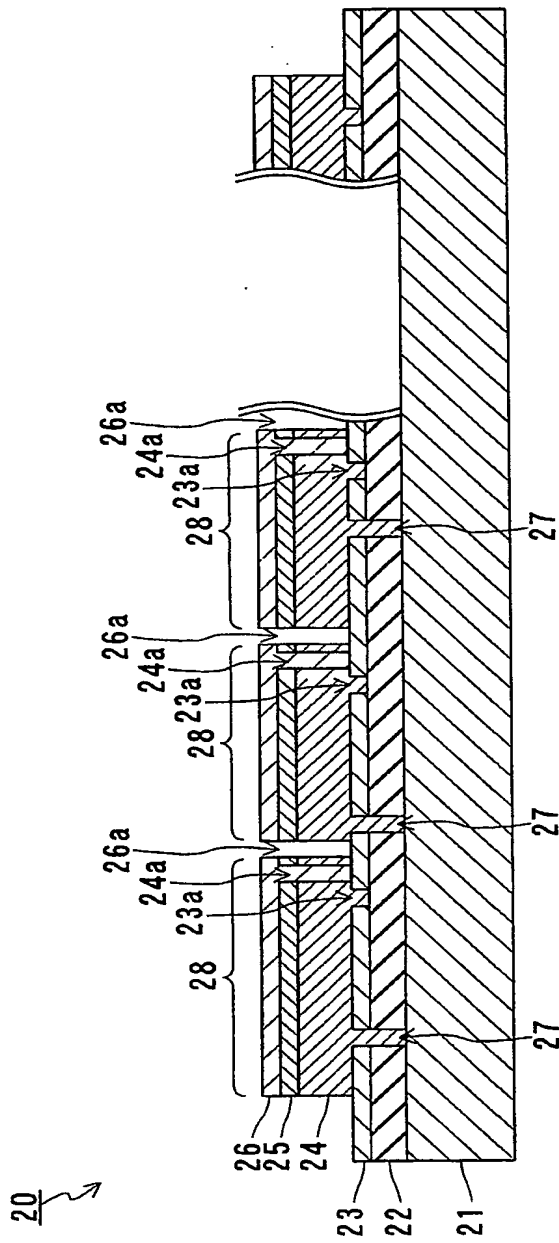
【図 2】



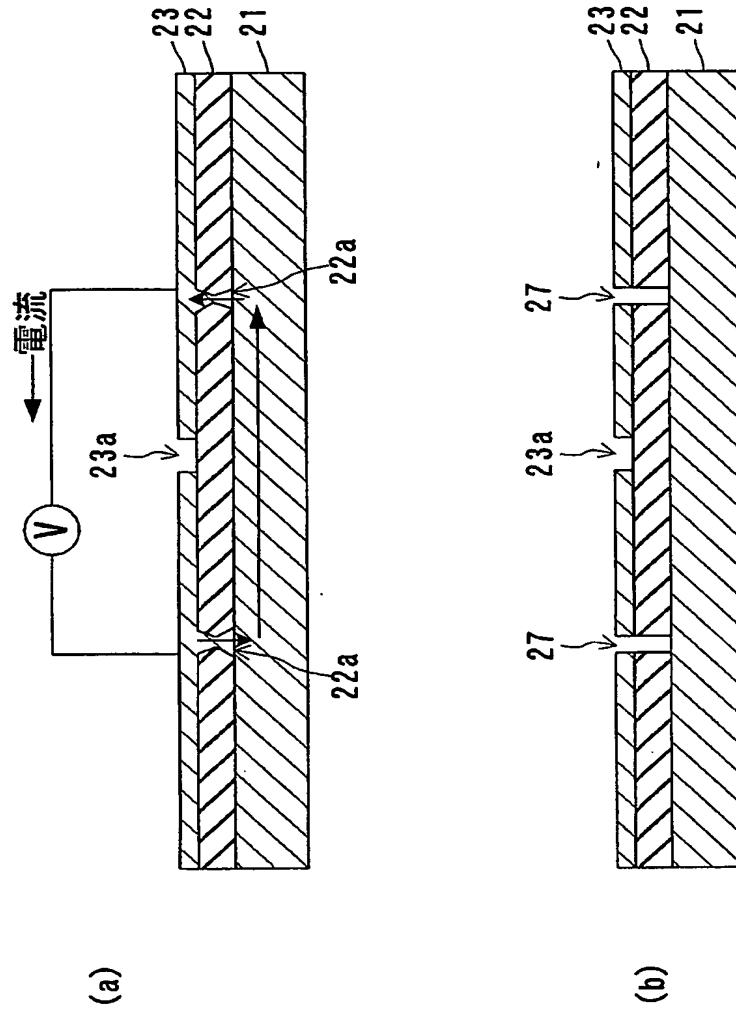
【図 3】



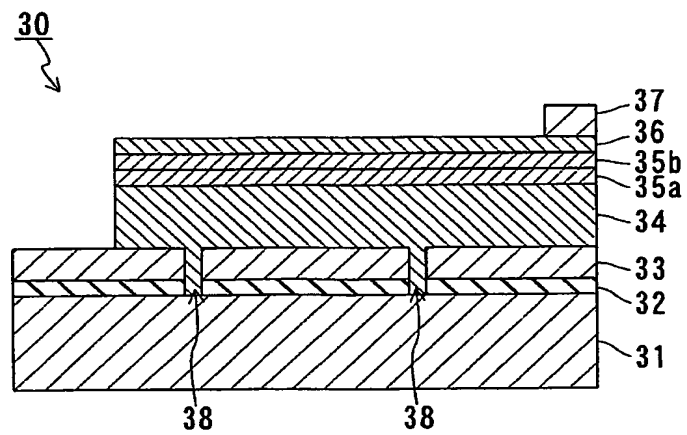
【図 4】



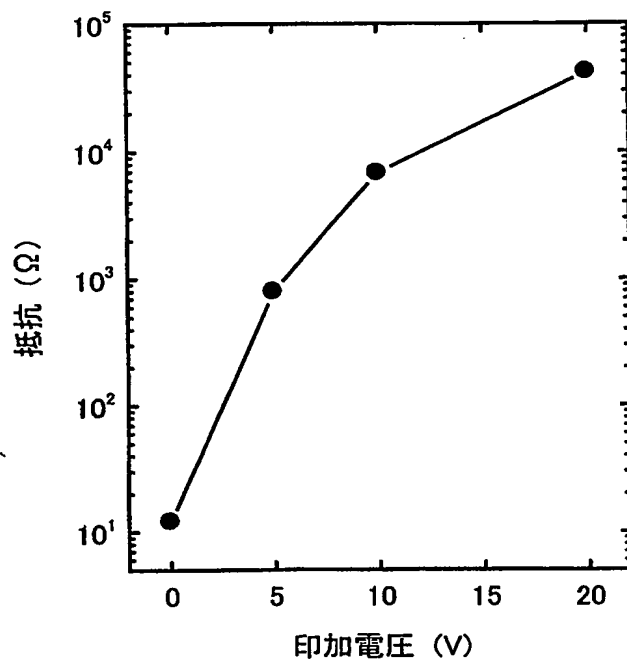
【図 5】



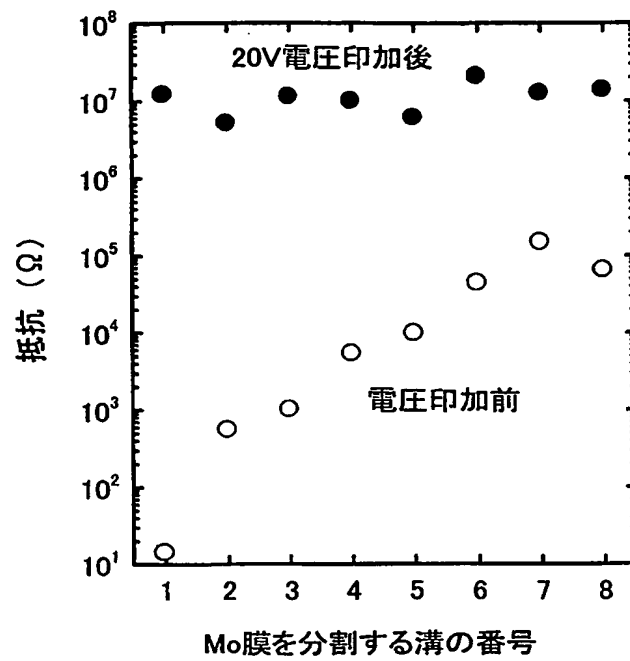
【図 6】



【図 7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特性および信頼性が高い新規な構造の太陽電池、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 導電性基板 11 と、導電性基板 11 上に順に配置された絶縁層 12、導電層 13 および半導体層 14 とを含み、絶縁層 12 と導電層 13 とを貫通する貫通孔 18 が形成されており、貫通孔 18 には半導体層 14 を構成する半導体が埋め込まれている。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 6 6 0 8 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社